

# Sulfiden en spoormetalen komen simultaan vrij in Noordzee sedimenten

Van de Velde Sebastiaan

Analytische, milieu en geochemie (AMGC), VUB  
Birminghamstraat 57, B142, B-1080 Sint-Jans-Molenbeek, Belgium  
E-mail: sevdevel@vub.ac.be

Spoormetalen hebben een invloed op zowel de microbiologie als macrofauna in rivier- en zeebodems. In kleine hoeveelheid zijn vele van de spoormetalen limiterende nutriënten voor de groei van micro-organismen, in hogere concentraties kunnen ze toxisch zijn.

In mariene sedimenten hebben spoormetalen de neiging om te accumuleren in de vaste fase, voornamelijk onder de invloed van vrije sulfiden. Spoormetalen kunnen echter ook terug vrijkomen en ontsnappen naar de waterkolom. Metingen op de microschaal (dus met millimeter resolutie) zijn belangrijk om de processen die instaan voor deze remobilisatie te ontrafelen.

Door technologische beperkingen was het tot nu echter onmogelijk om dergelijke metingen uit te voeren.

Deze thesis onderzoekt een geheel nieuwe methode, gebaseerd op een complexvormend hars met een hoge affiniteit voor metaalionen, voor de analyse van spoormetalen in sedimenten. Deze methode maakt het mogelijk om: (i) hogeresolutiemetingen uit te voeren, in zowel de verticale als horizontale richting en (ii) simultaan sulfides en spoormetalen te bepalen. We hebben deze methode toegepast op riviersediment (Zenne rivier, België) en mariene sediment (station 130, Belgische Kustzone).

De metingen onthullen het bestaan van microniches in mariene sedimenten, en in het bijzonder, het gelokaliseerd en simultaan voorkomen van spoormetalen en sulfiden.

Deze nieuwe methode opent een hele resem aan nieuwe mogelijkheden voor de studie van de biogeochemische cycli van spoormetalen in mariene en riviersedimenten.

## Inleiding

Spoormetalen, waaronder ook mangaan en ijzer worden gerekend, spelen een grote rol in sedimenten. De meeste metalen balanceren tussen hun rol als micronutriënten in kleine hoeveelheden en toxische eigenschappen bij hoge concentraties. Voor de mens zijn ijzer en zink bijvoorbeeld essentiële nutriënten, maar bij hoge concentraties wordt ijzer geassocieerd met genetische en metabolische ziektes en is zink verantwoordelijk voor vermindering van de immuniteit.

Als deze elementen kunnen ontsnappen uit de sedimenten, worden ze opgenomen door micro-organismen, en accumuleren op deze manier doorheen de voedselketen. Dat dit een reële bedreiging inhoudt bewijst onder andere de minamataziekte (1956), veroorzaakt door kwikvergiftiging. Onderzoek naar deze elementen in de bovenste sedimentlagen, tot 15cm, is daarom van het grootste belang.

De verdeling van spoormetalen over opgeloste en vaste fasen in mariene sedimenten wordt gereguleerd door verschillende processen vlakbij de sediment-water interface (SWI), zoals de oxidatie van natuurlijke organische materiaal en de bijhorende reductie van moleculen zoals  $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ . Parameters als pH en sulfide concentratie oefenen ook een invloed uit (Motelica-Heino *et al.*, 2003).

Sulfide in het bijzonder is één van de belangrijkste factoren die spoormetaal concentraties controleert. Sulfide ontstaat door microbiële gemedieerde reductie van sulfaten in anoxische condities of als product bij de afbraak van organisch materiaal. Sulfiden vormen heel snel ijzersulfiden (FeS), door de hoge concentratie van ijzer in sedimenten. FeS is zeer oplosbaar en kan vervangen worden door andere metaalkationen om meer stabiele metaal sulfiden te vormen (Naylor *et al.*, 2004).

Recent werd ontdekt dat het vrijkomen en verwijderen van metalen kan voorkomen in micro omgevingen (<1mm) en ook dat hoge concentraties sulfiden en metalen simultaan kunnen voorkomen. Dit wijst op het continue vrijkomen van beide elementen. Vanaf dan heeft internationaal onderzoek zich toegespitst op het vrijkomen van sulfide en spoormetalen op sub-millimeter schaal (Motelica-Heino *et al.*, 2003; Naylor *et al.*, 2004), maar tot op dit moment zijn nooit hoge resolutie 2-D profielen van spoormetalen en sulfiden simultaan gemeten in sedimenten.

Diffusive gradiënt in thin films (DGT) is een analytische methode om zowel sulfide als spoormetaal concentraties met hoge resolutie te visualiseren in sedimenten. DGT is ontwikkeld door Davison en Zhang in 1994. DGT probes bestaan uit een filter, een diffusieve gel en een bindingsgel (de harslaag).

De diffusieve gel creëert een zone waar enkel massatransport door diffusie plaatsvindt (Zhang en Davison, 1995) en de bindingsgel vermindert de concentratie van de solutie op het oppervlak van de harslaag tot nul.

Ondertussen is er al veel onderzoek gedaan naar het gebruik van DGT voor verschillende toepassingen, zoals spoormetalen (Gao *et al.*, 2009; Warnken *et al.*, 2004a), sulfiden (Widerlund en Davison, 2007; Widerlund *et al.*, 2012), fosfor (Mason *et al.*, 2008; ) en fosfaat (Santner *et al.*, 2010).

De ontdekking van het voorkomen van microniches in sedimenten op een sub-millimeter schaal creëerde een probleem van resolutie, aangezien het klassieke hars voor spoormetalen een korrelgrootte heeft die vergelijkbaar is met de dimensies van de microniches (~100µm). Dit maakt het onmogelijk om accuraat microniches te identificeren.

De bindingsgel wordt klassiek in reepjes gesneden, de metalen worden geëxtraheerd met zuur en dit extract wordt vervolgens geanalyseerd met ICPMS. Dit kan echter de horizontale heterogeniteit niet weergeven. Het gebruik van een nieuwe hars, suspended particulate reagent-iminodiacetate (SPR-IDA; Warnken *et al.*, 2004b) met een korrelgrootte van 0.2µm en het gebruik van laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, die het oppervlak van de gel kan analyseren op een niet-destructieve manier en met een zeer hoge resolutie (~100µm) heeft accurate metingen van 2D profielen mogelijk gemaakt (Gao en Letho, 2012; Warnken *et al.*, 2004a).

Om sulfiden te meten bestaat er een eenvoudiger methode, aangezien de gel die gebruikt wordt een AgI polymeer is, die van lichtgeel naar grijs verkleurt wanneer er Ag<sub>2</sub>S gevormd wordt. Als gevolg van deze verkleuring kan er gebruik gemaakt worden van computer-imaging densitometry (CID) om zeer nauwkeurige 2D profielen te maken (Motelica-Heino *et al.*, 2003; Naylor *et al.*, 2004; Widerlund *et al.*, 2007).

Gao en Letho (2012) hebben de voorgestelde methode van Warnken *et al.* (2004a) voor spoormetalen verbeterd, en deze methode, in combinatie met de sulfide-gel zal gebruikt worden om hoge resolutie 2D profielen van spoormetalen en sulfiden in mariene sedimenten te maken. Op die manier is het veel makkelijker om correlaties tussen spoormetalen en sulfide op te sporen.

### **Locatie (Fig. 1)**

Sedimentstalen werden genomen van de Zenne rivier en station 130 (mariene sedimenten, Belgische kustzone). De staalname van station 130 werd uitgevoerd met een Reineck boxcorer vanop het onderzoeksschip Simon Stevin.

### **Methodes**

DGT maakt gebruik van een simpel toestel dat bestaat uit 2 op elkaar liggende gels en een filter. De eerste gel is een ion-doorlatende hydrogel, die zich gedraagt als een diffusieve laag, terwijl de tweede een hydropolymeer is dat een hars bevat dat de spoormetalen zal accumuleren door chemische complexatie. De poriegrootte van de filter en de hydrogel (poriegrootte 5–10nm) maakt een selectie gebaseerd op de straal van de ionen. Een steady-state concentratie gradiënt ontwikkelt zich van de waterfase naar het DGT toestel.

Twee gels worden tegelijkertijd ingezet; (i) een microchelex gel voor spoormetalen en (ii) een AgI gel voor sulfiden. De microchelex gel wordt geanalyseerd met LA-ICP-MS. De AgI gel wordt gescand en geanalyseerd met ImageJ.

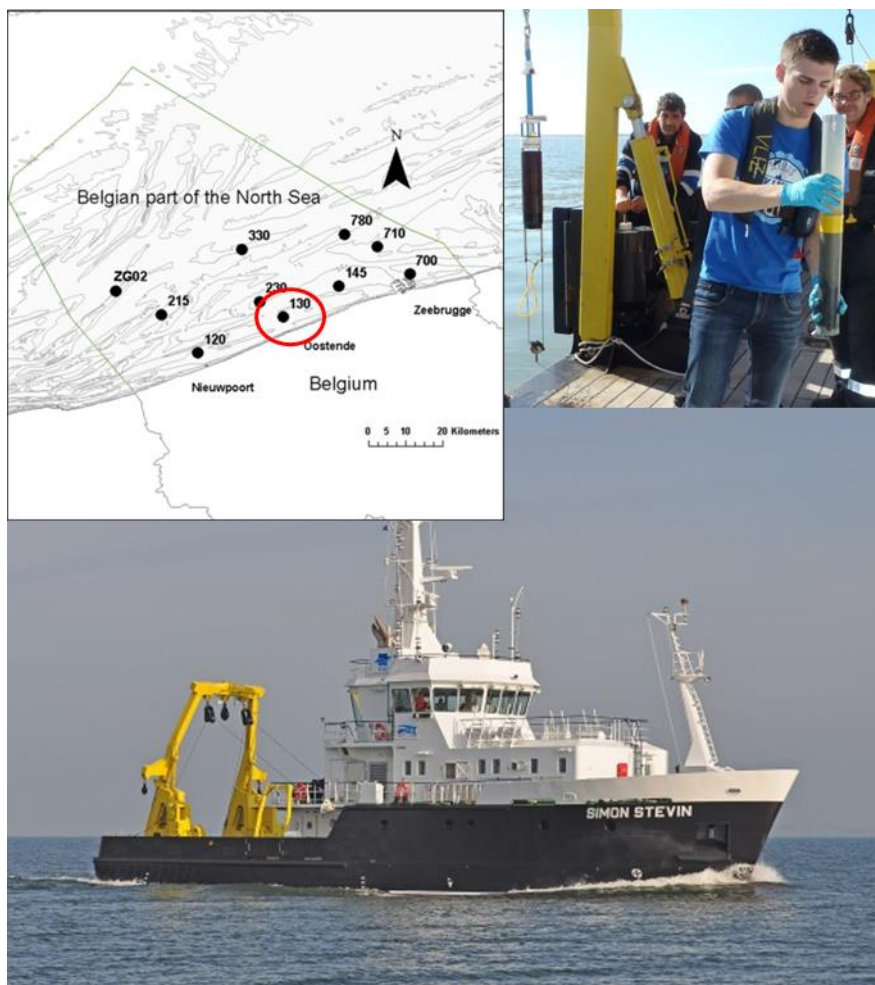


Fig. 1. Afbeelding van Station 130 (linksboven), staalname (rechtsboven) en RV Simon Stevin (onder).

## Discussie

Fig. 2 stelt de concentratie gradiënt van zowel ijzer (Fe) als sulfide voor, van 1.1cm tot 1.5cm onder het sedimentoppervlak in Zenne sediment.

Fe vertoont een aanrijking vanaf het oppervlak tot een maximale concentratie ongeveer 0.5cm onder de SWI. Concentraties gaan van  $5\mu\text{M}$  tot  $\sim 25\mu\text{M}$  in deze zone. Onder het maximum stabiliseert de concentratie rond  $15\mu\text{M}$ .

Sulfide concentratie verhoogt onmiddellijk onder het oppervlak, en haalt zijn maximale waarde van  $7\mu\text{M}$  op 0.1cm diepte, enkele mm boven de Fe productie zone. Het is niet verrassend dat we het sulfide maximum boven het Fe maximum vinden, aangezien de SWI zone een grote hoeveelheid organische materie krijgt gedurende de lente. De degradatie van dit organisch materiaal produceert heel veel sulfiden. Deze oxidatie resulteert ook in het vrijkomen van Fe(II), maar de snelle oxidatie van Fe(II) aan het oppervlak en ook de vorming van FeS maakt dat het vrijkomen van Fe(II) lager dan de sulfide zone lijkt te liggen.

Lager in het sediment (0.5cm onder de interface) is er een hotspot van sulfide met een maximum concentratie van  $6\mu\text{M}$  in het midden en  $4\mu\text{M}$  aan de zijkanen zichtbaar (fig. niet bijgevoegd).

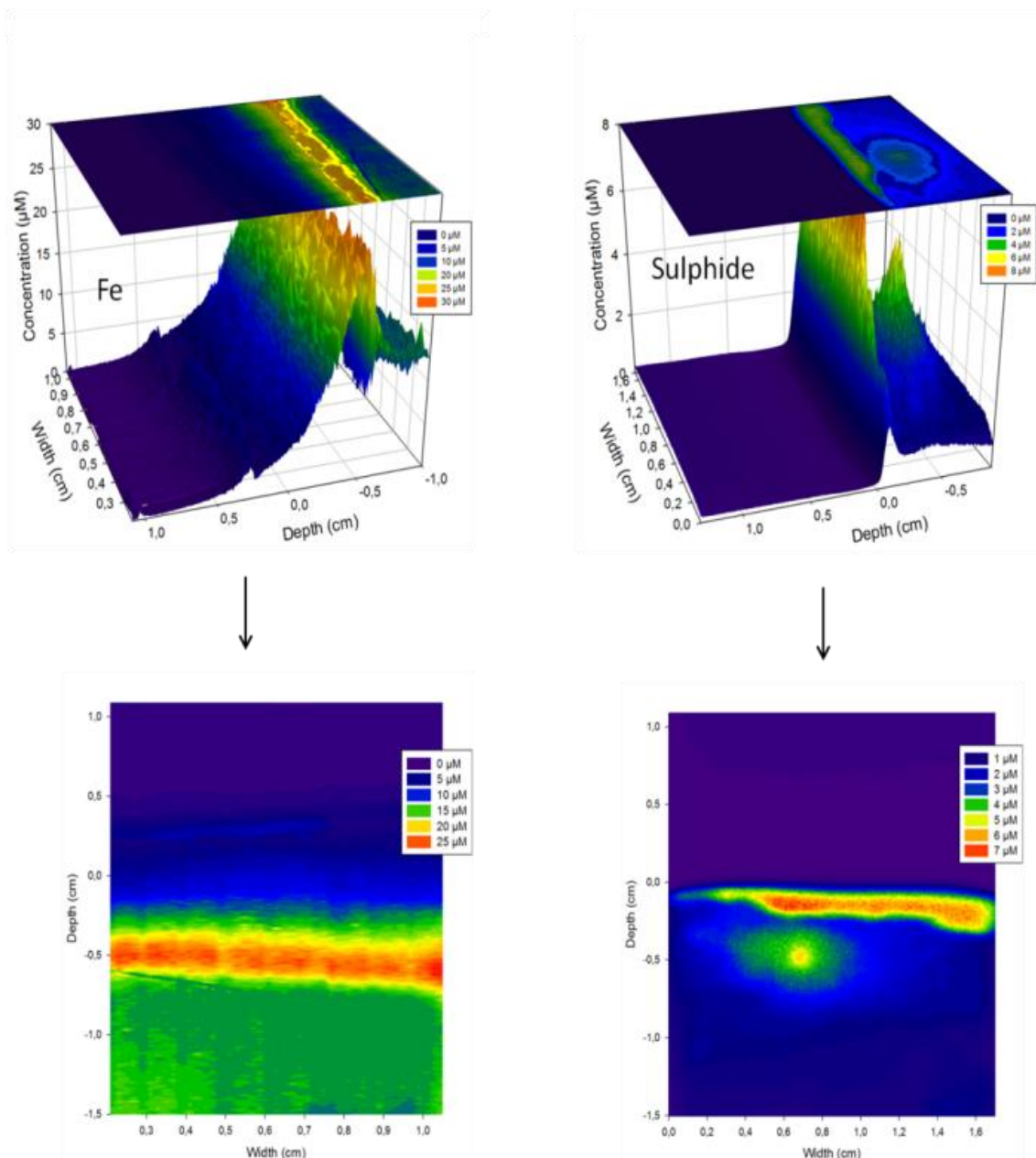


Fig. 2. 3D profielen en contour-plots van Fe en sulfide aan de sediment water interface (Zenne rivier).

In het mariene sediment werden twee delen van de microchelex gel geanalyseerd. De ene is de zone die verhoogde sulfide concentraties vertoont en de andere is het deel dat correspondeert met de zone waar een sulfide hotspot verscheen (dieper in het sediment, op ongeveer 11.5cm diepte). LA-ICP-MS werd gebruikt om deze bijzondere zones in detail te analyseren.

De concentraties van Fe, Mn en Co verhogen onmiddellijk onder het oppervlak, maar ze verminderen op het moment dat sulfide verhoogt (Fig. 3 toont het geval van ijzer). In tegenstelling tot de rivier sedimenten (Zenne sedimenten), werden er in de diepere lagen van het mariene sediment hoge sulfide concentraties waargenomen. De zone met verhoogde sulfide concentraties begint op 6cm diepte en de concentraties stijgen er van 2 tot 14µM (Fig. 3).

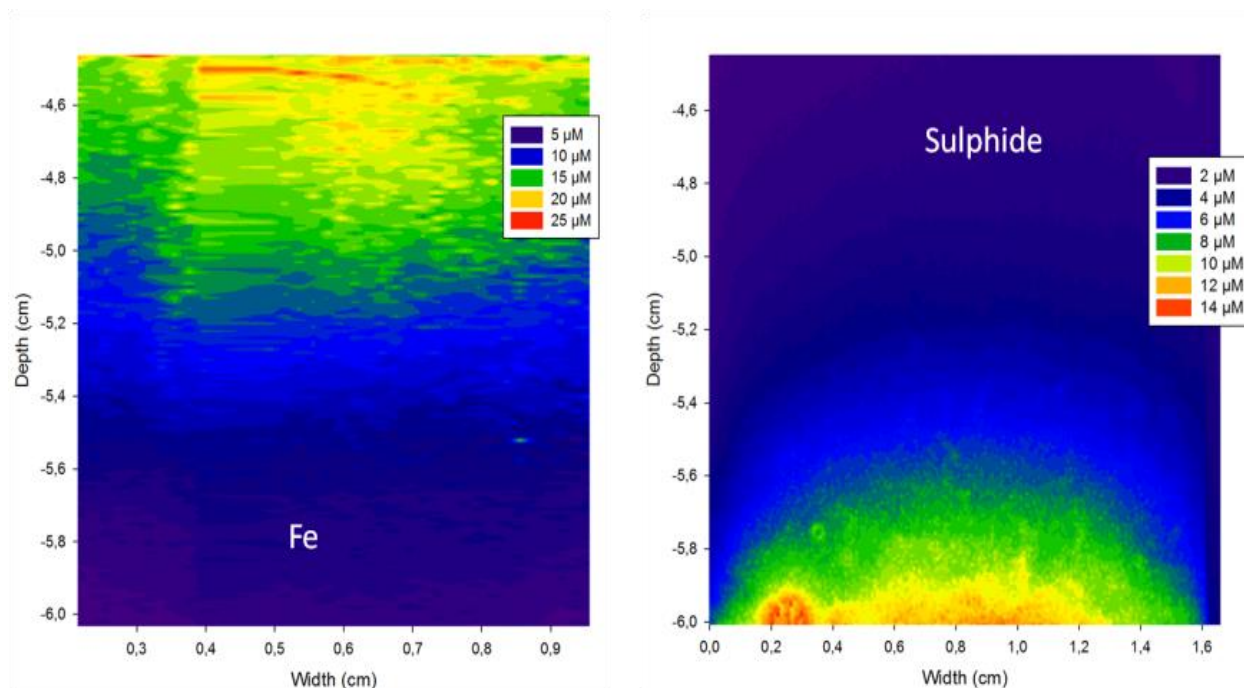


Fig. 3. Contour-plot van Fe en sulfide op een diepte van 5cm in het staal van station 130.

Een analyse in detail van de sulfide hotspot (Fig. 4) toont aan dat er locaties zijn waar, ondanks de hoge sulfide concentratie, er toch ook simultaan metalen vrijkomen. Bijvoorbeeld, op een plaats waar de sulfide concentratie 40–50µM bedraagt, verhoogt de nikkel concentratie van 0,1 tot 0,5µM. Dit is een overduidelijk bewijs dat sulfiden en spoormetalen samen kunnen vrijkomen in mariene sedimenten, nochtans in strijd met de thermodynamische oplosbaarheidsconstante van het zuiver metaalsulfide.

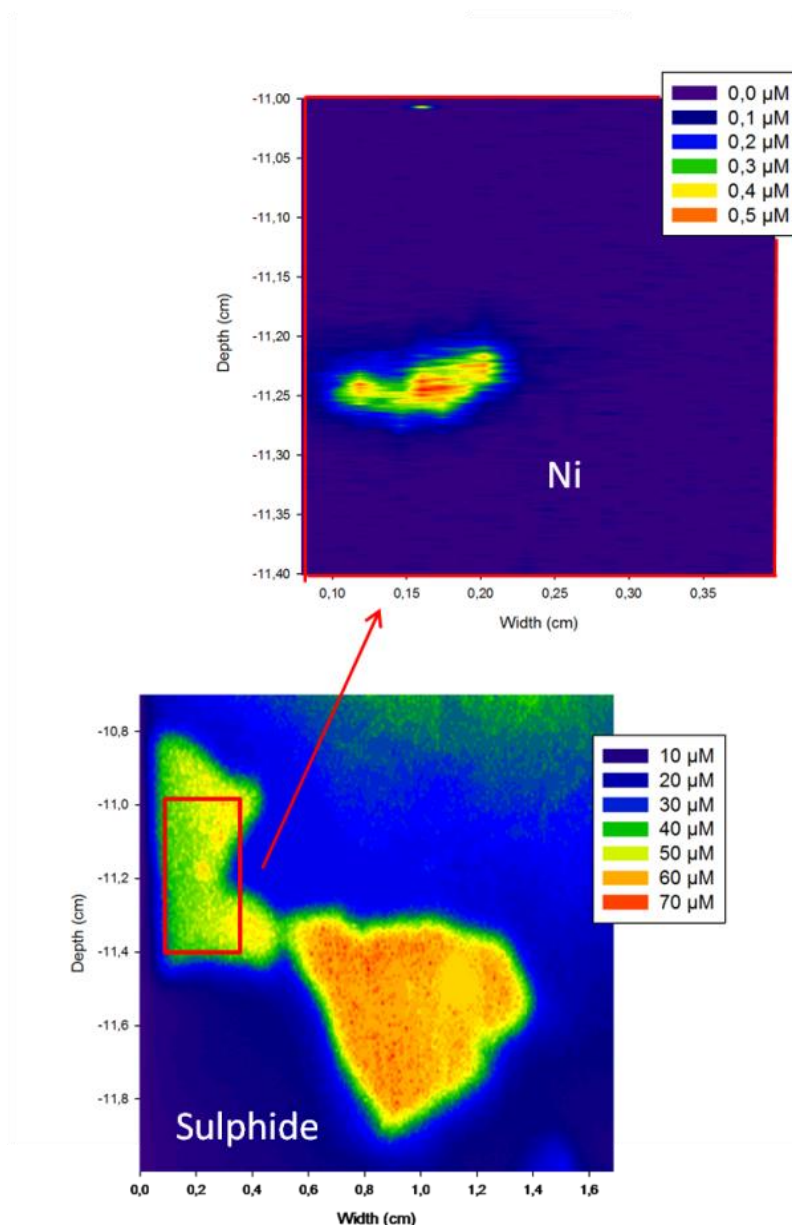


Fig. 4. Simultaan vrijkomen van nikkel en sulfide, op 11cm diepte (station 130)

## Conclusie

In deze thesis wordt een geheel nieuwe methode voorgesteld om simultaan spoormetalen en sulfiden in sedimenten te analyseren. De methode is gebaseerd op het gebruik van een hars met hoge affiniteit voor spoormetalen. De methode maakt het mogelijk om op zeer fijne schaal geochemische processen te bestuderen, en biedt aldus de mogelijkheid om microniches op te sporen.

Waar voorheen spoormetalen (waartoe ook ijzer en mangaan worden gerekend) enkel gemeten werden in 1 dimensie (de verticale) en met een lage resolutie (dieptelagen van minimum 50mm), wordt nu makkelijk een resolutie van 100µm gehaald in zowel de horizontale als verticale richting. Daarenboven is het mogelijk om simultaan spoormetalen concentraties en de sulfide-concentratie, één van de belangrijkste parameters die de concentratie van spoormetalen in waterbodems controleert, te meten.

Deze nieuwe techniek biedt een geheel nieuwe dimensie voor de studie naar spoormetaalcycli in recente mariene sedimenten. Tijdens deze studie werd alvast een eerste nieuw inzicht bekomen: het bewijs werd geleverd dat nikkel en sulfide simultaan kunnen vrijkomen (Fig. 4) in mariene sedimenten (station 130, Belgische Noordzee).

## Referenties

- Davison W. and H. Zhang 1994. In situ measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature* 367:546–548.
- Gao Y., L. Lesven, D. Gillan, K. Sabbe, G. Billon, S. De Galan, M. Elskens, W. Baeyens and M. Leermakers. 2009. Geochemical behavior of trace elements in subtidal marine sediments of the Belgian coast. *Marine Chemistry* 117:88–96.
- Gao Y. and N. Lehto. 2012. A simple laser ablation ICPMS method for the determination of trace metals in a resin gel. *Talanta* 92:78–83.
- Mason S., R. Harnon, H. Zhang and J. Anderson. 2008. Investigating chemical constraints to the measurement of phosphorus in soils using diffusive gradients in thin films (DGT) and resin methods. *Talanta* 74:779–787.
- Motelica-Heino M., C. Naylor, H. Zhang and W. Davison. 2003. Simultaneous release of metals and sulfide in lacustrine sediment. *Environmental Science Technology* 37:4374–4381.
- Naylor C., W. Davison, M. Motelica-Heino, G.A. Van Den Berg, and L.M. Van Der Heijdt. 2004. Simultaneous release of sulfide with Fe, Mn, Ni and Zn in marine harbour sediment measured using a combined metalsulfide DGT probe. *Science of the Total Environment* 328:275–286.
- Santner J., T. Prohaska, J. Luo and H. Zhang. 2010. Ferrihydrite containing gel for chemical imaging of labile phosphate species in sediments and soils using diffusive gradient in thin films. *Analytical Chemistry* 82:7668–7674.
- Warnken K.W., H. Zhang and W. Davison 2004a. Analysis of polyacrylamide gels for trace metals using diffusive gradients in thin films and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 76:6077–6084.
- Warnken K.W., H. Zhang and W. Davison. 2004b. Performance characteristics of suspended particulate reagent-iminodiacetate as a binding agent for diffusive gradients in thin films. *Analytica Chimica Acta* 508:41–51.
- Widerlund A. and W. Davison. 2007. Size and Density distribution of sulfide-producing microniches in lake sediments. *Environmental Science Technology* 41:8044–8049.
- Widerlund A., G.M. Nowell, W. Davison and D.G. Pearson. 2012. High-resolution measurement of sulphur isotope variations in sediment pore-waters by laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chemical Geology* 291:278–285.
- Zhang H. and W. Davison. 1995. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the *in situ* measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical Chemistry* 67:3391–3400.